

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-366129

(43)Date of publication of application : 18.12.1992

---

(51)Int.Cl. C08G 67/02  
B01J 31/18  
B01J 31/24  
B01J 31/28

---

(21)Application number : 04-036464

(71)Applicant : SHELL INTERNATL RES MAATSCHAPPIJ  
BV

(22)Date of filing : 24.02.1992

(72)Inventor : DRENT EIT  
KEIJSPER JOHANNES JACOBUS

(30)Priority

Priority number : 91 9100341 Priority date : 26.02.1991 Priority country : NL

---

(54) CATALYST COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a catalyst suitable for use in the production of a polymer by the gas phase polymerization of carbon monoxide with at least one olefinically unsaturated compound.

CONSTITUTION: This novel catalyst composition comprises a base composed of (a) a compound of a Group VIII metal, (b) a Lewis acid of formula  $MF_n$  (wherein M represents an element capable of forming a Lewis acid with fluorine, F represents fluorine, and n is 3 or 5), and (c) a ligand that can form a complex with a Group VIII metal and contains at least two phosphorus-, nitrogen-, or sulfur-containing conformation group.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-366129

(43) 公開日 平成4年(1992)12月18日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 67/02	N R A	9167-4 J		
B 0 1 J 31/18		Z 8516-4 G		
31/24		Z 8516-4 G		
31/28		Z 8516-4 G		

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平4-36464	(71) 出願人	590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ベー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エ ル、カレル・ファン・ピュランドトラ ン・30
(22) 出願日	平成4年(1992)2月24日	(72) 発明者	エイト・ドレント オランダ国、1031・セー・エム・アムステ ルダム、バトハアイスウエヒ・3
(31) 優先権主張番号	9 1 0 0 3 4 1	(72) 発明者	ヨハネス・ヤコブス・ケイスペール オランダ国、1031・セー・エム・アムステ ルダム、バトハアイスウエヒ・3
(32) 優先日	1991年2月26日	(74) 代理人	弁理士 川口 義雄 (外3名)
(33) 優先権主張国	オランダ (NL)		

(54) 【発明の名称】 触媒組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 (a) 第VIII族の金属化合物と、

(b) 一般式: MF<sub>n</sub>。

〔式中、Mはフッ素とルイス酸を形成し得る元素であり、Fはフッ素を表し、nは3または5である〕のルイス酸と、(c) 第VIII族の金属と錯体を形成し得る、少なくとも2個のリン-、窒素-または硫黄-含有配座基を含む配位子と、をベースとする新規触媒組成物。

【効果】 一酸化炭素と1種以上のオレフィン性不飽和化合物との気相重合法によるポリマーの製造法で使用するのに好適である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 第VIII族の金属化合物と、

(b) 一般式： $MF_n$ 、

【式中、Mは、フッ素とルイス酸を形成し得る元素を表し、Fは、フッ素を表し、及びnは、3または5である】のルイス酸と、(c) 第VIII族の金属と錯体形成し得る、少なくとも2個のリン-、窒素-または硫黄-含有配座基を含む配位子と、をベースとすることを特徴とする触媒組成物。

【請求項2】 成分(b)として、三フッ化ホウ素、三フッ化アルミニウムまたは五フッ化アンチモンを含むことを特徴とする請求項1に記載の触媒組成物。

【請求項3】 第VIII族の金属1グラム原子当たり成分(b)を0.5~200モル含むことを特徴とする請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】 触媒が、成分(c)として、一般式：

 $(R^1)_2P-R-P(R^1)_2$ 、

【式中、 $R^1$ は、任意に極性置換されていてもよい炭化水素基を表し、Rは、少なくとも炭素原子2個を橋かけ中に含む二価の有機橋かけ基を表す】の化合物を含むことを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項5】 第VIII族の金属1グラム原子当たり成分(c)を0.5~2モル含むことを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】 一酸化炭素と1種以上のオレフィン性不飽和化合物とのポリマーを、モノマーと請求項1~5のいずれか1項に記載の触媒組成物とを、常温より高い温度及び常圧より高い圧力下に接触させることにより製造することを特徴とするポリマーの製造法。

【請求項7】 モノマーと、触媒組成物をポリマーが不溶であるかまたは実質的に不溶である非-重合性液体希釈剤に溶解した溶液とを接触させることにより、液相重合として重合を実施することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項8】 モノマーと触媒組成物とを、実質的に非-重合性液体希釈剤の非-存在下に接触させることにより、気相重合として重合を実施することを特徴とする請求項6に記載の方法。

【請求項9】 重合すべきオレフィン性不飽和化合物1モル当たり、 $10^{-1}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子の第VIII族の金属を含む触媒組成物量を使用し、温度25~150℃、圧力2~150バール、オレフィン性不飽和化合物対一酸化炭素のモル比が10:1~1:10で実施することを特徴とする請求項6~8のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一酸化炭素と1種以上のオレフィン性不飽和化合物とのポリマー製造で使用するのに好適な新規触媒組成物に関する。

2

【0002】

【従来の技術】 一酸化炭素と1種以上のオレフィン性不飽和化合物との線状ポリマーであって、一方の一酸化炭素由来のユニットと、他方のオレフィン性不飽和化合物由来のユニットとが実質的に交互に配置されているポリマーは、モノマーと、(a) 第VIII族の金属化合物、

(b) 強い有機酸(例えば、p-トルエンスルホン酸またはメチルスルホン酸など)、及び(c) 第VIII族の金属と錯体形成し得る、少なくとも2個のリン-、窒素-または硫黄-含有配座基を有する配位子、をベースとする触媒組成物とを、高温及び高圧下に接触させることにより製造し得ることは公知である。

【0003】 また欧州特許出願第A-246683号より、触媒中の成分(b)を、塩化スズまたは塩化ゲルマニウムと置き換えても、本ポリマーを製造し得ることも公知である。強酸と弱塩基との塩は、電子受容体であり、故に「ルイス」酸である。成分(b)として上記ルイス酸の1種を含むこれらの触媒を使用して線状の交互ポリマーを製造し得るが、その重合活性は、成分(b)として強酸を含む触媒の活性よりもかなり低い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 この問題をさらに検討した結果、意外にも、成分(a)及び(c)をベースとする触媒に、成分(b)として、一般式：

 $MF_n$ 、

【式中、Mは、フッ素とルイス酸を形成し得る元素を表し、Fは、フッ素を表し、及びnは、3または5である】のルイス酸を配合することにより、高い重合活性を示す触媒が得られることが明らかになった。成分(b)として、一般式： $MF_n$ のルイス酸を含む成分(a)及び(c)をベースとする組成物は新規である。

【0005】

【課題を解決するための手段】 従って、本発明は、

(a) 第VIII族の金属化合物と、

(b) 一般式： $MF_n$ 、

【式中、Mは、フッ素とルイス酸を形成し得る元素を表し、Fは、フッ素を表し、及びnは、3または5である】のルイス酸と、(c) 第VIII族の金属と錯体形成し得る、少なくとも2個のリン-、窒素-または硫黄-含有配座基を含む配位子と、をベースとする新規触媒組成物に関する。

【0006】 本特許出願は、さらに、一酸化炭素と、1種以上のオレフィン性不飽和化合物とのポリマーの製造に、これらの触媒組成物を適用することにも関する。

【0007】 本出願に於いて、第VIII族の金属は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及びプラチナなどの貴金属、並びに鉄、コバルト及びニッケルなどの鉄族の金属であると理解される。本発明の方法に於いては、パラジウム、ニッケル及びコバルト

50 から選択された第VIII族の金属を含む触媒を使用するの

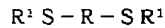
3

が好ましい。パラジウムは特に第VIII族の金属として好ましい。第VIII族の金属は、炭素原子5個未満を有するカルボン酸の塩の形態、特に酢酸塩の形態で触媒中に取り込まれるのが好ましい。

【0008】本発明の組成物は、成分(b)として、一般式： $MF_n$ のルイス酸を含む。好適なルイス酸の例としては、三フッ化ホウ素、五フッ化アンチモン、五フッ化リン、三フッ化アルミニウム、三フッ化ガリウム、五フッ化ヒ素、五フッ化タンタル、五フッ化ニオブ及び三フッ化インジウムなどが挙げられる。三フッ化ホウ素、三フッ化アルミニウム及び五フッ化アンチモンが好ましい。成分(b)は、第VIII族の金属1グラム原子当たり0.5~200モル、特に1.0~100モルの量で配合するのが好ましい。

【0009】成分(a)及び(b)に加えて、本発明の組成物は、成分(c)として、第VIII族の金属と錯体形成し得る、少なくとも2個のリン、窒素-また硫黄-含有配座基を含む配位子を含む。2個以上の配座基を含む配位子、例えば四座配位子である1,8-ビス[ビス-(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]-2,7-ビス[ビス-(2-メトキシフェニル)ホスフィノメチル]オクタンなどが好適であり、二座配位子が好ましい。

【0010】成分(c)として、2個の硫黄-含有配座基を介して第VIII族の金属と錯体形成し得る二座配位子を使用する場合、成分(c)は、一般式：

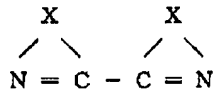


【式中、 $R^1$ は、任意に極性置換し得る炭化水素基であり、 $R$ は、少なくとも炭素原子2個を橋かけ中に含む二価の有機橋かけ基を表す】であるのが好ましい。このような化合物の例としては、1,2-ビス(エチルチオ)エタン、シス-1,2-ビス(ベンジルチオ)エテン及び1,2-ビス(フェニルチオ)プロパンなどが挙げられる。

【0011】成分(c)として、2個の窒素-含有配座基を介して第VIII族の金属と錯体形成し得る二座配位子を使用する場合、成分(c)は、一般式：

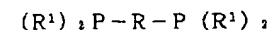
【0012】

【化1】



【式中、 $X$ は、3個または4個の原子を橋かけ中に含む、そのうち少なくとも2個が炭素原子である有機橋かけ基を表す】であるのが好ましい。このような化合物の例としては、2,2'-ジピリジル及び1,10-フェナントロリンが挙げられる。

【0013】触媒中の成分(c)として、2個のリン-含有配座基を介して第VIII族の金属と錯体形成し得る二座配位子を使用するのが好ましい。このような二座配位子を成分(c)として使用する場合、一般式：



4

【式中、 $R^1$ 及び $R$ は、上記の意味を有する】の化合物が好ましい。この場合、 $R^1$ は、これに結合するリン原子に対してオルト位に置換基としてアルコキシ基を有するアリール基を表し、 $R$ は、橋かけ中に原子3個を含む化合物が特に好ましい。このような化合物の例としては、1,3-ビス[ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンが挙げられる。

【0014】成分(c)として、2個の硫黄-または窒素-含有配座基を介して第VIII族の金属と錯体形成し得る二座配位子を使用する場合には、その使用量は、第VIII族の金属1グラム原子当たり0.5~100モル、特に1~50モルが好ましい。2個のリン-含有配座基を介して第VIII族の金属と錯体形成し得る二座配位子を使用する場合には、その使用量は、第VIII族の金属1グラム原子当たり0.5~2モルであり、特に0.75~1.5モルが好ましい。

【0015】組成物の活性を高めるために、成分(d)として有機酸化剤も含み得る。1,4-キノン類(例えば、1,4-ベンゾキノン及び1,4-ナフトキノンなど)並びに芳香族ニトロ化合物(例えば、ニトロベンゼンなど)が非常に好適である。有機酸化剤の使用量は、第VIII族の金属1グラム原子当たり5~5000モル、特に10~1000モルが好ましい。

【0016】本発明の線状交互ポリマーの製造は、主に液相重合(即ち、モノマーを、触媒組成物をポリマーが不溶であるかまたは殆ど不溶である非-重合性液体希釈剤に溶解した溶液と接触させる)として実施されてきた。重合時、ポリマーは、希釈剤中、懸濁液の状態で得られる。重合が所望の度合いに到達後、通常、反応混合物を冷却し次いで放圧することにより重合を停止させる。ポリマーを懸濁液から、濾過または遠心分離により単離する。次の重合で使用するべき純希釈剤は、残った液体から例えば蒸留などにより回収される。重合中に使用される希釈剤は、少なくとも一部分がプロトン酸からなるのが好ましい。非常に好適な希釈剤は、低級脂肪族アルコール、特にメタノールである。

【0017】新規触媒に関する研究中、本出願人は、これらの触媒は気相重合として重合を実施するのに適当であることを知見した。この重合は、モノマーを触媒と、実質的に非-重合性液体希釈剤の非-存在下に接触させることを特徴とする。工業的な規模でポリマーを製造するためには、気相重合は、上述の濾過または遠心分離工程並びに蒸留工程を省略し得るという点から液相重合よりもずっと好ましい。工業的規模で実施する場合には、これらの分離及び精製工程にかなりの費用がかかる。

【0018】この触媒の作用を高めるために、気相重合は、少量のアルコール及び/または水素の存在下に実施するのが好ましい。アルコールとしては、低級アルコールが特に好ましい。メタノールを使用することは、特に

好ましい。このアルコールの量は非常に少量なので、重合条件下では実質的に気相である。

【0019】気相重合時、触媒を重合すべきモノマー混合物に配合する方法に関しては、幾つかの方法があってもよい。触媒それ自体（即ち、キャリア物質なし）を、最初に重合反応器内に導入してもよい。場合により、触媒は、液体希釈剤中に予め溶解または懸濁させておいてもよく、溶液または懸濁液を反応器に導入後、例えば噴霧などにより希釈剤を実質的に除去してもよい。アルコール、特にメタノールを希釈剤として使用するのが好ましい。アルコールを使用する場合には、触媒中に少量が残存するように除去する。気相重合は、キャリア物質に付着させた触媒を用いて実施するのが好ましい。触媒のキャリア物質への付着は、キャリア物質と触媒の液体希釈剤の溶液または懸濁液とを接触させ、次いで実質的に希釈剤を除去することにより非常に好適に実施し得る。希釈剤としては、アルコールが好ましく、特にメタノールを使用するのが好ましい。アルコールを希釈剤として使用する場合には、キャリア上の触媒中に少量が残存するように除去する。キャリア物質としては、多孔質キャリア物質を選択するのが好ましい。無機及び有機物質の両方が、触媒用のキャリア物質として好適である。好適なキャリア物質の例としては、シリカ、アルミナ、タルク、木炭、セルロース、デキストロース及びデキストランゲルが挙げられる。キャリア物質としてポリマー（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン及びポリスチレンなど）も使用し得る。キャリア物質に付着させた触媒を用いて気相重合を実施すると、生成物中では、生成したポリマーが使用したキャリア物質と一緒に存在する。キャリア物質の性質及び使用量に依存して、非常に広範囲の特性及び用途を有する生成物を製造し得る。所望によりキャリア物質は、重合の最後に、キャリア物質は溶解するが製造したポリマーは不溶である溶媒で生成物を処理することにより、生成物から完全または部分的に除去し得る。

【0020】本発明の気相重合に於いては、その構造及び組成が実質的に製造すべきポリマーのそれと対応するポリマーを触媒用キャリア物質として使用するのが好ましい。液相重合及び気相重合で製造したポリマーは両方共この目的に好適である。

【0021】一酸化炭素と重合し得る本発明のオレフィン性不飽和化合物としては、炭素と水素とだけからなる化合物並びに炭素と水素に加えて1個以上のヘテロ原子を含む化合物が好適である。本発明の方法は、一酸化炭素と1種以上の不飽和化合物とのポリマーの製造に使用するのが好ましい。好適な炭化水素モノマーの例としては、エテン、プロペン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、スチレン、シクロペンテン、ノルボルネン及びジシクロペンタジエンが挙げられる。本発明の方法は、一酸化炭素とエテンとのコポリマーの製造並びに、

一酸化炭素とエテン及び $\alpha$ -オレフィン、特にプロペンとのターポリマーの製造法にも非常に好適である。

【0022】本発明の方法で使用する触媒量は、非常に広範囲に亘って変動し得る。重合すべきオレフィン性不飽和化合物1モル当たり、 $10^{-7}$ ~ $10^{-3}$ グラム原子、特に $10^{-8}$ ~ $10^{-4}$ グラム原子の第VIII族の金属を含む触媒量を使用するのが好ましい。

【0023】重合は、温度25~150℃、圧力2~150バール、特に30~130℃、圧力5~100バールで実施するのが好ましい。オレフィン性不飽和化合物対一酸化炭素のモル比は、10:1~1:10、特に5:1~1:5が好ましい。本発明のポリマー製造法は、バッチ法または連続法のどちらでも実施し得る。

【0024】本発明は、以下の実施例によりさらに説明される。

【0025】

【実施例】

実施例1

一酸化炭素/エテンコポリマーを以下の如く製造した。

【0026】メタノール 1.5ml、テトラヒドロフラン 0.5ml、酢酸パラジウム 0.0095mmol、三フッ化ホウ素-エーテレート 0.028mmol、及び1,3-ビス〔ビス(2-メトキシフェニル)ホスフィノ〕プロパン 0.0104mmolを含む触媒溶液を、線状の交互一酸化炭素/エテンコポリマー8g上に吸着させて触媒を製造した。このようにして製造した触媒を、攪拌機を備えた容量300mlのオートクレープに導入した。オートクレープ内の空気を窒素置換した後、オートクレープ内容物を85℃にし、一酸化炭素/エテンの1:1混合物を、圧力が50バールに達するまで導入した。最後に、圧力が55バールに達するまで水素を導入した。重合時、圧力を、一酸化炭素/エテンの1:1混合物を供給することにより55バールに保持した。10時間後、反応混合物を室温に冷却し、放圧することにより重合を停止した。

【0027】コポリマー89.4gが得られた。重合速度は、コポリマー7.9kg/(パラジウムg・時間)であった。

【0028】実施例2

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりに五フッ化アンチモン0.024mmolを含んでいた、及び(b) 反応時間は10時間のかわりに4時間であった以外には、実質的に実施例1と同一方法にて製造した。

【0029】コポリマー32.6gが得られた。重合速度は、コポリマー6.1kg/(パラジウムg・時間)であった。

【0030】実施例3

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりに三フッ化アルミニウム0.028mmolを含んでいた、

(b) 反応時間は、10時間のかわりに4.4時間であった以外には、実質的に実施例1と同一方法で製造した。

【0031】コポリマー20.4gが得られた。重合速度は、コポリマー2.8kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0032】実施例4

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレート0.028mmolのかわりに0.19mmolを含んでいた、及び(b) 反応時間は、10時間のかわりに4.2時間であった以外には、  
10 実質的に実施例1と同一方法で製造した。

【0033】コポリマー20.3gが得られた。重合速度はコポリマー2.9kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0034】実施例5

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の如く製造した。

【0035】メタノール 50ml、酢酸パラジウム 0.1mmol、三フッ化ホウ素-エーテレート 2mmol及び1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン 0.15mmolを含む触媒溶液を、攪拌機を備えた容量250mlのオートクレープに導入した。  
20

【0036】オートクレープ内の空気を窒素置換後、エテン30バル、次いで一酸化炭素30バルを導入した。最後にオートクレープ内容物を60℃にした。1時間後、反応混合物を室温に冷却し次いで放圧して重合を停止した。形成したポリマーを濾別し、メタノールで洗浄し、乾燥した。

【0037】コポリマー10gが得られた。重合速度は、コポリマー1kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0038】実施例6

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりにメチルスルホン酸0.028mmolを含んでいた、及び(b) 反応時間は、10時間のかわりに5時間であった以外には、実質的に実施例1と同一方法で製造した。

【0039】コポリマー15.6gが得られた。重合速度は、コポリマー1.5kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0040】実施例7

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりにメチルスルホン酸0.19mmolを含んでいた、及び(b) 反応時間は、10時間のかわりに4.8時間であった以外には、実質的に実施例1と同一方法で製造した。

【0041】コポリマー10.9gが得られた。重合速度は、コポリマー0.6kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0042】実施例8

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのか  
50

わりにp-トルエンスルホン酸0.024mmolを含んでいた、及び(b) 反応時間は、10時間のかわりに4.6時間であった以外には、実質的に実施例1と同一方法で製造した。

【0043】コポリマー16.8gが得られた。重合速度は、コポリマー1.9kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0044】実施例9

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりにp-トルエンスルホン酸0.19mmolを含んでいた、及び(b) 反応時間は、10時間のかわりに4.6時間であった以外には、実質的に実施例1と同一方法で製造した。

【0045】コポリマー8.3gが得られた。重合速度は、コポリマー0.1kg/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0046】実施例10

以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりに三塩化アルミニウム2mmolを含んでいた、(b) 反応温度は60℃のかわりに80℃であった、及び(c) 反応時間は1時間のかわりに5時間であった以外には、実質的に実施例5を繰り返した。

【0047】ポリマーがほんの僅かに得られた。

#### 【0048】実施例11

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、三フッ化ホウ素-エーテレートのかわりに二塩化スズ2mmolを含んでいた、(b) 反応温度は、60℃のかわりに80℃であった、及び(c) 反応時間は、1時間のかわりに5時間であった以外には、実質的に実施例5と同一方法で製造した。  
30

【0049】コポリマー5.5gが得られた。重合速度は、コポリマー110g/(パラジウムg. 時間)であった。

#### 【0050】実施例12

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の如く製造した。

【0051】メタノール 50ml、酢酸パラジウム 0.1mmol、メチルスルホン酸 0.2mmol、及び1,3-ビス[2-(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン 0.15mmol、を含む触媒溶液を、攪拌機を備えた容量300mlのオートクレープ内に導入した。

【0052】オートクレープ内の空気を窒素置換後、オートクレープ内容物を89℃にし、圧力55バルに到達するまで一酸化炭素/エテンの1:1混合物を導入した。重合時、一酸化炭素/エテンの1:1混合物を供給することにより圧力を55バルに保持した。2時間後、反応混合物を室温に冷却し、放圧することにより重合を停止した。ポリマーを濾別後、メタノールで洗浄し、乾燥した。

【0053】コポリマー22.3gが得られた。重合速度は、コポリマー10.5kg/(パラジウムg. 時間)であっ

た。

【0054】実施例13

一酸化炭素/エテンコポリマーを、以下の条件

(a) 触媒溶液は、メチルスルホン酸のかわりにp-トルエンスルホン酸0.19mmol含んでいた、及び(b) 反応温度は89℃のかわりに88℃であった以外には、実質的に実施例12と同一方法で実施した。

【0055】コポリマー19.5gが得られた。重合速度は、コポリマー9.7kg/(パラジウムg・時間)であった。

【0056】実施例1~13中、本発明によるものは実施例1~5である。これらの実施例では、成分(b)として、一般式：MF<sub>3</sub>のルイス酸を含む本発明の触媒を使用した。実施例1~4は、気相重合に関する。実施例5では、液相重合を実施した。実施例6~13は本発明の範囲外であり、比較のために記載した。実施例6~9は、成分(b)として強い有機酸を含む触媒を使用する気相重合に関する。実施例10~13では、液相重合を適用した。実施例10~11では、成分(b)として、定義MF<sub>3</sub>を満足しないルイス酸を含む触媒を使用した。実施例12及び13は、成分(b)として強い有機酸を含む触媒を使用して実施した。

【0057】実施例1~4と実施例6~9の結果を比較すると、ポリマーの気相製造中、触媒中の強い有機酸を本発明のルイス酸で置き換えると、重合速度が速くなったことを示している。

【0058】実施例10は、ルイス酸、即ち三塩化アルミニウムが、液相ポリマー製造に於いて使用した触媒中で成分(b)として作用するのに好適ではないことを示している。実施例11は、成分(b)としてルイス酸、即ち二塩化スズを含む触媒は、液相重合では重合速度が遅いことを示している。

【0059】実施例5と、実施例12及び13の結果を比較すると、液相重合で触媒中の強い有機酸を本発明のルイス酸と置き換えると、速い重合速度が得られることが解る。これに関して、実施例12及び13では一定圧力で各々89℃及び88℃で実施したが、実施例5の反応温度はたったの60℃で漸減圧力で実験を実施したことが指摘される。

【0060】NMR分析により、実施例1~9及び11~13で製造したポリマーは、一酸化炭素由来のユニットとエテン由来のユニットとが交互配列した直鎖からできていることが判明した。